

MANUFACTURE OF ANODE FOR FUEL CELL

Patent Number: JP1227361
Publication date: 1989-09-11
Inventor(s): TATSUMACHI HIROJI; others: 01
Applicant(s): FUJI ELECTRIC CO LTD
Requested Patent: ☐ JP1227361
Application Number: JP19880053092 19880307
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M4/88; B01J23/46; H01M4/92
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To prevent poisoning by chlorine and that by carbon monoxide by depositing ruthenium hydroxide on fine platinum particles supported on a catalyst carrier, then heating in hydrogen flow and in an inert gas atmosphere.

CONSTITUTION: Fine platinum particles are supported on a catalyst carrier 22 such as carbon black by liquid phase reduction. These catalyst carriers 22 are dispersed in a ruthenium hydroxide aqueous solution and the pH of the solution is alkalized to deposit ruthenium hydroxide on the platinum particles. These platinum particles are heated in hydrogen flow to reduce the ruthenium hydroxide to metallic ruthenium and to remove adsorbed chlorine as hydrogen chloride gas. In addition, when the particles are heated in an inert gas atmosphere, ruthenium reduced is efficiently alloyed with platinum particles on the carrier. A fuel cell anode in which poisoning by carbon monoxide is prevented is obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A) 平1-227361

⑤ Int. Cl.⁴H 01 M 4/88
B 01 J 23/46
H 01 M 4/92

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

K-7623-5H
Z-8017-4G

④ 公開 平成1年(1989)9月11日

7623-5H審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑥ 発明の名称 燃料電池用アノード電極の製造方法

⑦ 特 願 昭63-53092

⑧ 出 願 昭63(1988)3月7日

⑨ 発 明 者 立 町 寛 児 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑩ 発 明 者 桜 井 正 博 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑪ 出 願 人 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

⑫ 代 理 人 弁理士 山口 巖

明 細 書

1. 発明の名称 燃料電池用アノード電極の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 触媒担体に白金微粒子を担持させたのち前記担体を塩化ルテニウム水溶液中に分散させ系のpHをアルカリ性となしてルテニウムの水酸化物を白金微粒子上に析出させ、ついで水素気流中で熱処理し、さらに不活性ガス雰囲気中で熱処理することを特徴とする燃料電池用アノード電極の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明はリン酸型燃料電池のアノード電極の製造方法に係り、特にアノード電極触媒担体上の合金化された貴金属微粒子の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

燃料電池は燃料のもつ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する装置であり、その構成は電解液層(図示せず)をはさんで第2図に示すようなカーボンからなる電極基材24の上に電極触媒層25

を付着させた電極26を対向して配置し、外部のガス供給系より前記各電極へ燃料ガスおよび酸化剤ガスを供給し、各電極の触媒微粒子27の上で酸化剤ガスと燃料ガスを個別に電気化学的に反応させ、その結果として系外に電気エネルギーを取り出す発電装置である。

触媒微粒子27としてはカーボンブラックなどの触媒単体22の上に白金などの貴金属微粒子21を担持したものが用いられ、得られた触媒微粒子27がポリテトラフルオロエチレン(PTFE)からなるフッ素樹脂の微粒子23によって結着されて電極触媒層25が形成される。

電極触媒層25の内部においては触媒微粒子27の表面において電解液と反応ガスが接触して3相界面が形成され、燃料ガスの酸化または酸化剤ガスの還元といった電気化学的反応がおこりその結果として外部に電流がとり出される。

このようなリン酸型燃料電池においては、その燃料として天然ガスやメタノールなどを改質した水素リッチなガスが用いられる。ところがこのよ

うな改質ガス中には数パーセントの一酸化炭素が含まれるのが通常である。このような一酸化炭素を含むガスをリン酸型燃料電池の燃料ガスとして用いた場合、特に低温においては、リン酸型燃料電池の電極に一般的に用いられている白金が一酸化炭素により被毒されることにより、リン酸型燃料電池の出力特性が大きく低下する現象があるということはよく知られている。

そこで従来よりこの現象を防ぐために、特に低温において起動あるいは作動するリン酸型燃料電池では、そのアノード電極に白金単独のかわりに白金-ルテニウム系の触媒がよく用いられている。このルテニウムの一酸化炭素被毒防止作用についてはよく知られている。

アノード電極の触媒担体上に白金-ルテニウム合金の貴金属微粒子を担持させる方法として本件出願人は先に特願昭62-044666号明細書(燃料電池用アノード触媒の製造方法)においてカーボンブラックからなる触媒担体22に白金の貴金属微粒子を担持させたあと、この担体を塩化ルテニウム

水溶液中に分散させ系のpHをアルカリ性となしルテニウムの水酸化物を白金の貴金属微粒子上に析出させ、さらにこれを不活性気体中で熱処理し、担体として用いたカーボンブラックにより還元性雰囲気を発生させルテニウム水酸化物を金属に還元するとともに白金と合金化させる方法を開示している。この方法によれば、比表面積の小さい触媒担体22を用いても分散性の良いルテニウムを担持でき、また白金とルテニウムを効率良く合金化できさらにシンタリングによる結晶子径の増大の少ない良好な触媒微粒子27を得ることができる。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら上記の方法においては、ルテニウムの水酸化物を生成する過程でこれに吸着した塩素が熱処理後も残存し、一酸化炭素による被毒は少なくなるが新たに塩素による被毒が発生し燃料電池の出力特性が低下するという問題がおこる。

この発明は上述の点に鑑みてなされ、その目的は前記方法を改良して塩素のない貴金属微粒子を得るようにし、分散性が良好で一酸化炭素による

被毒が少ないうえ、塩素による被毒のない燃料電池用アノード電極の製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上記の目的はこの発明によれば、触媒担体22に白金微粒子を担持させたのち前記担体を塩化ルテニウム水溶液中に分散させ系のpHをアルカリ性となしてルテニウムの水酸化物を白金微粒子上に析出させ、ついで水素気流中で熱処理し、さらに不活性ガス雰囲気中で熱処理することによって達成される。

触媒担体として例えばカーボンブラックが用いられる。この触媒担体の上に白金微粒子が担持される。これは塩化白金酸の水溶液にカーボンブラックを分散させ、還元剤を用いて塩化白金酸を還元し、微細な白金の微粒子を触媒担体に担持させる等の方法で行うことができる。白金微粒子の担持された触媒担体を塩化ルテニウムの水溶液中に分散させ、液のpHをアルカリ性とする、ルテニウムの水酸化物が白金微粒子上に析出する。この

とき水酸化物や触媒担体のカーボンブラックに塩素が吸着される。不活性ガスとしてアルゴン、ヘリウム、窒素ガス等が用いられる。

(作用)

ルテニウムの水酸化物は水素ガスによって金属ルテニウムに還元される。同時にカーボンブラック表面やルテニウムの水酸化物に吸着された塩素は水素と反応して塩化水素ガスとなり、除去される。不活性ガス中で熱処理すると還元されたルテニウムと担体上の白金貴金属粒子とが合金化する。

(実施例)

次にこの発明の実施例を図面に基づいて説明する。比表面積 $60\text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラックの表面に液相還元法により平均結晶子径が約25Åの白金微粒子を10重量%の割合で担持させた。この白金微粒子の担持された触媒微粒子27の8gを脱イオン水 320 ml に分散させた。これにルテニウム金属に換算して0.5g含有する塩化ルテニウム水溶液を添加し、室温で約40分間攪拌した。その後炭酸ナトリウム水溶液を徐々に滴下し攪拌した。pHが7

以上になったところで滴下を止めさらに約10分間攪拌を続けた後に反応物を濾過し、十分に脱イオンで洗浄し乾燥した。この反応物を粉碎してから水素気流中で約2時間、250℃で熱処理することにより反応物中に残留している塩素を除去すると同時にルテニウム水酸化物を還元した。続いて窒素気流中で約1時間900℃で熱処理することにより白金とルテニウムを合金化した。得られた触媒から塩素は検出されなかった(0.1ppm以下)。また、この触媒をX線回折法により調べたところ、白金のピークがシフトしており、またルテニウムのピークが見られず、白金とルテニウムが効率よく合金化していることが確かめられた。また合金の平均結晶子径は約27Åであった。

(実施例)

実施例と同様に調製、濾過、水洗した反応物を窒素気流中で約2時間900℃で熱処理することによりルテニウム水酸化物を還元すると同時に白金と合金化した。得られた触媒をX線回折法により調べたところ、実施例と同様白金とルテニウムが

を第1図に示す。このデータは上記の純水素ガス中の電極電位を基準として得られた。CO2%含む水素ガス中では電極電位は実施例に係る電極の純水素ガス中における電極電位よりも貴となる。第1図から実施例に係る電極の電位はCOの被毒のため約30mV貴な電極電位として表われている。これに対し比較例に係る電極の電位は約55mV貴で前記30mVより大きくCOに加えて残留塩素の影響がでていることがわかる。これは実施例と比較例の電極につき貴金属微粒子の合金化程度、分散性がほぼ等しいことからCOの被毒の影響は同程度と考えられることによる。

(発明の効果)

この発明によれば、触媒担体に白金微粒子を担持させたのち前記担体を塩化ルテニウム水溶液中に分散させ系のpHをアルカリ性となしてルテニウムの水酸化物を白金微粒子上に析出させ、ついで水素気流中で熱処理し、さらに不活性ガス雰囲気中で熱処理するので水素気流中での熱処理により残留塩素が除去され塩素による被毒がなくなる。

効率よく合金化しており、また合金の平均結晶子径も約27Åであった。しかし残留塩素が検出された(50ppm)。

実施例で得られた電極を用いて純水素ガス中でアノード分極特性を測定した。アノード分極特性は次の条件で測定された。電位は標準水素電極を基準として測定された。

温度120℃、リン酸濃度105%、電極面積3cm²、電流密度200mA/cm²。

また触媒担体上に白金微粒子を担持した電極で塩素0.5ppm以下のものについても純水素ガス中で上記と同一条件下にアノード分極特性を測定した。その結果実施例で得られた電極の純水素ガス中におけるアノード電極電位と殆ど同一の電極電位が得られた(+30mV)。従って実施例で得られた電極については塩素による被毒の影響がないことが分極特性の上からも確認されたことになる。

次に実施例および比較例で得られた電極につきCO2%の水素ガス中でアノード分極特性を求めた。測定の条件は上述のものと同じである。結果

さらに得られた白金-ルテニウム合金の貴金属微粒子の分散性は良好で合金化も完全であるので耐CO被毒特性に優れた燃料電池用アノード電極を得ることができる。

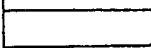

4. 図面の簡単な説明

第1図は比較例と実施例に係る電極のCO2%を含む水素ガス中での電極電位を示すグラフ、第2図は燃料電池の電極構成を示す模式断面図である。

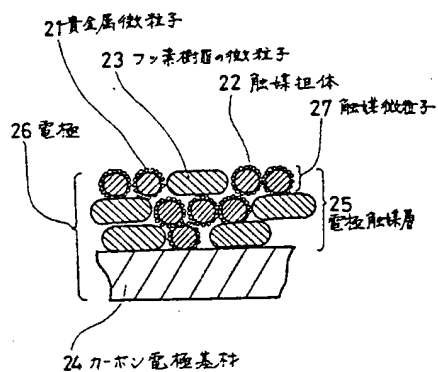
22: 触媒担体、21: 貴金属微粒子。

代理人弁護士 山口 巖



製法	電極電位 (mV)	
	50	100
比較例		
実施例		

第 1 図



第 2 図